

===== WPI =====

TI - Mfg. low thermal expansion coefficient, tough hardening cermet - by compacting and sintering power comprising nickel @ cobalt @, tungsten carbide, chromium @ carbide @, iron @, etc.

AB - J07118775 The cermet is made by mixing mixed powder of mean particle size of 0.1-1 microns, comprising (by wt.) 4-9% Ni, 0.5-2% Co, 5-35% WC, 0.5-5% Cr₃C₂, and balance one or more of TiCN and (Ti, W)C, with Fe-powder of mean particle size of 2-4 microns to be 10-15 wt% Fe-concn. followed by compacting and sintering the green compact.

- USE - For roll material for hot rolling.
- (Dwg.0/0)

PN - JP2999355B2 B2 20000117 DW200008 C22C1/05 006pp

PR - JP19930287295 19931025

PA - (TOJO) TOYO KOHAN CO LTD

MC - L02-J01B M22-H03

DC - L02 M22

IC - C22C1/05 ;C22C29/00

AN - 1995-204255 [27]

===== PAJ =====

TI - PRODUCTION OF TOUGH CERMET WITH LOW COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION

AB - PURPOSE: To produce a cermet reduced particularly in coefficient of thermal expansion by mixing specific amounts of Fe powder of specific average grain size with a powder mixture containing respectively specified amounts of Ni, Co, WC, Cr₃C₂, and TiCN and having specific grain size, compacting the resulting powder mixture, and then sintering the resulting green compact.

- CONSTITUTION: A powder mixture of 0.1-1μm average grain size, having a composition consisting of, by weight, 4-8% Ni, 0.5-2% Co, 5-35% WC, 0.5-5% Cr₃C₂, and the balance TiCN and/or (Ti, W)C, is prepared. An Fe powder of 2-4μm average grain size is mixed with this powder mixture so that Fe concentration becomes 10-15%. The resulting powder mixture is compacted and sintered to undergo hot isostatic press sintering. By this method, the cermet, having <=about 10g/cm³ density, >= about 88 Rockwell A hardness, >= about 200kg/mm² deflectivity, and <= about 8X10⁻⁶/ deg.C coefficient of thermal expansion, can be obtained.

PN - JP7118775 A 19950509

PD - 1995-05-09

ABD - 19950929

ABV - 199508

AP - JP19930287295 19931025

PA - TOYO KOHAN CO LTD

IN - OUCHI HIROSHI; others: 02

I - C22C1/05 ;C22C29/00

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118775

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl.⁶
C 22 C 1/05
29/00

識別記号
C 22 C 1/05
29/00

G
B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-287295

(22)出願日 平成5年(1993)10月25日

(71)出願人 390003193
東洋鋼板株式会社
東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
(72)発明者 大内 啓史
山口県下松市末武下308番3号
(72)発明者 内山 義夫
山口県徳山市久米東坂本468番2号
(72)発明者 山根 正勝
山口県下松市昭和町1丁目6番10号
(74)代理人 弁理士 小林 正

(54)【発明の名称】 低熱膨張率強靭サーメットの製造法

(57)【要約】

【目的】 超硬合金製工具を代替しうる、軽量、高硬度、高韌性で、かつ低熱膨張率であるサーメットの製造法を提供する。

【構成】 サーメットの結合相を、Feを主体とし、これにNi、Coを加え、超不変鋼組成に近いものとし、この結合相にたいして高い抗折力の得られる硬質相粉末を使用し、使用粉末粒度を、Fe粉のみ粒径2~4μmとし、その他は0.1~1μmとすることにより、密度が1.0g/cm³以下、硬度がロックウェルAスケールで88以上、抗折力が200kg/mm²以上でかつ熱膨張率が8×10⁻⁶/°C以下のサーメットの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni: 4~8重量%, Co: 0.5~2重量%, WC: 5~35重量%, Cr₁ Cr₂: 0.5~5重量%, 残部TiCNまたは(Ti, W)Cのいずれか1種または2種よりなる平均粒径0.1~1μmの混合粉末に平均粒径2~4μmのFe粉末をFe濃度が10~15重量%となるように混合し、プレス成形後焼結することを特徴とする低熱膨張率強靭サーメットの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低熱膨張率と韌性、耐摩耗性を必要とする工具材料、軽量かつ熱衝撃抵抗を必要とする熱間圧延用ロール材料等に好適なサーメットの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 TiC基サーメットは、TiCを硬質相主成分とし、鉄族金属を結合相とした液相焼結で製造されるが、鉄族金属といつても、結合相金属の主成分に、Feを使用して、高強度の得られた事例はなく、高強度サーメットの結合相金属の主成分には、Niが使用され、Mo、またはMo₂Cを同時添加することによって、TiCとの濡れを良くすることにより、高抗折力を得ている。このサーメットの硬度、抗折力は超硬合金に近い特性を有するが、熱膨張率は8~9×10⁻⁶/℃で、超硬合金の約6×10⁻⁶/℃に比べて大きい。超硬合金より軽く、硬度、抗折力が超硬合金に近く、かつ熱膨張率の小さいTiC基サーメット、例えば、密度が1.0g/cm³以下、ロックウェルAスケール硬度が88以上、抗折力が200kg/mm²以上で、かつ熱膨張率が8×10⁻⁶/℃以下であるようなTiC基のサーメットを、従来のサーメットの中に見出だすことはできない。結合相をNiではなく、Fe-36%Ni等の低熱膨張率の合金とすれば、熱膨張率を低くできるはずであるが、Fe-Ni合金を結合相としたTiC基サーメットで、高強度を得られる製造技術が、まだ見出だされていない。

【0003】 TiC基サーメットではないが、WC基超硬合金の場合は、Fe-Ni合金を結合相とする合金が研究されており、「超硬合金と焼結硬質材料」(鈴木壽編集、昭和61年、丸善株式会社発行)290頁には、結合相をFe-36Niからなる不变鋼組成とし、特に低熱膨張率の超硬合金を得る方法が提唱されている。しかし、「粉体および粉末冶金」第14巻第7号308頁~313頁によれば、Fe-Ni結合相合金の強度は、NiやCoを結合相とする合金に、到底及ばないと述べられている。

【0004】 「粉末冶金・溶接」(吾妻潔他編集、昭和34年、朝倉書店発行)140頁には、第二次世界大戦中のドイツで、超硬合金の代用品として、TiC基サ

メットが試作され、その中に65%TiC-25%VC-3%Cr₃ C₂-2%Ni-5%Feがあるが、これは、韌性に欠け、脆いと述べられている。本発明者等が試作して調査したところ、抗折力100kg/mm²以下であった。

【0005】 特開平5-156301号公報には、不变鋼組成のFe-Ni合金粉末とセラミック粉末を重量比75:25~25:75で焼結した低熱膨張合金が開示されているが、この方法では、単に、低熱膨張が得られるだけであり、ロックウェルAスケール硬度が88以上で、抗折力が200kg/mm²以上の高硬度、高韌性の得られる方法は開示されていない。また、結合相量が25重量%以上であるので、結合相量が多すぎ、この点からも、本発明が目的とする特性は得られない。該公報には、アルミナと有機バインダーを混合し、射出成形により低強度の低熱膨張焼結体を得る方法しか記述されておらず、実施例に示された焼結体の強度も、30kg/mm²程度で、本発明が目的とする高強度TiC基サーメットを得る方法を、見出だすことはできない。

【0006】 また、日本チック株式会社のカタログに、鉄合金中にTiCを体積で、約50%分散させた焼結材料が示されているが、これでは、鉄合金の量が多すぎ、本発明の目的とする高硬度は得られない。

【0007】 以上述べたように、Fe-Ni合金結合相からなるTiC基サーメットで、ロックウェルAスケール硬度が88以上、抗折力が200kg/mm²以上の、高強度が得られた事例は、従来技術の中には見られず、また、WC基超硬合金での例にも、そのような可能性を示唆する事例はない。Fe-Ni合金結合相からなるTiC基サーメットで、高強度が得にくい理由については、不明な点も多いが、FeとTiCの濡れ性から、一つの推察ができる。FeとWCとの濡れ角は、0°であるのに対し、FeとTiCとの濡れ角は41°である。Feと濡れのよいWC基の超硬合金の場合でも、Fe-Ni結合相合金は、Ni結合相合金よりも強度が劣るのであるから、濡れがよくないTiC基のサーメットでは、通常の方法で製造した場合、それ以上に強度が劣るものと考えられる。この他、Fe系炭化物の析出による強度劣化もある。また、本発明者等が独自に調査したところによると、例えば、汎用的なTiCN-Mo₂C-Ni型サーメットの結合相を、不变鋼組成のFe-Ni合金に変えて焼結すると、焼結組織中に、Moを多く含む金属間化合物が生成しやすく、これも強度劣化の一因である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 超硬合金は、高硬度、高韌性を有し、多くの用途に使用されているが、その欠点は密度が大きいことで、そのため回転重量物等では、これに代わり、軽量で、高硬度、高韌性を有するものが望まれている。硬度、抗折力の点で超硬合金を代替しう

る硬質合金は、 $TiCN-Mo_2C-Ni$ のような、 TiC 基サーメットしかないが、熱膨張率が大きいために代替を果たせない場合が多い。しかし、熱膨張率の小さい $Fe-Ni$ 合金を結合相とした TiC 基サーメットでは、高抗折力を得る製造技術が、まだ見出だされていない。この課題を解決するため、本発明は、密度、硬度、抗折力は従来サーメットなみの値を有し、熱膨張率の低いサーメットの製造法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】従来の代表的な高硬度、高韌性サーメットである $TiCN-Mo_2C-Ni$ 型サーメットの結合相組成のみを、不变鋼に近い $Fe-Ni$ 合金組成に変え、通常の焼結方法でサーメットを製造した場合、焼結体の組織中に Mo を多く含む脆い金属間化合物が生成しやすいが、この原因是十分明らかではないものの、硬質相成分の Mo_2C と、結合相主成分の Fe が原因の一つであることは間違いない。そこで、 Mo_2C を含有しないサーメットを考え、使用粉末の種類、配合量、および粒径とくに、混合粉末中の Fe 粉末の粒径に着目して、多くの実験を行い、密度が 10 g/cm^3 以下、ロックウェルAスケール硬度が8以上、抗折力が 200 kg/mm^2 以上かつ熱膨張率が $8 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以下である低熱膨張率強韌サーメットの得られる条件をつきとめた。以下に、この条件の限定理由について詳細に説明する。

【0010】 WC 粉末は、熱膨張率低減、韌性向上のため添加するもので、5重量%以下では効果が少なく、3重量%をこえると密度が大きくなりすぎる。

【0011】 Cr_3C_2 粉末は、組織微細化のため添加するが、0.5重量%以下ではその効果が小さく、5重量%以上では、結合相への固溶 Cr 量が多くなり、熱膨張率が大きくなる。

【0012】 $TiCN$ 粉末または $(Ti, W)C$ 粉末は、硬質相主成分である TiC の供給源である。 TiC を、 TiC 粉末の形で使用すると、 200 kg/mm^2 以上の抗折力は得にくい。この理由は十分明らかでないが、 TiC 粉末の形で使用すると、上記固溶体粉末の形で使用した場合に比べ、焼結後の組織中に TiC 単独相が多く残存しやすく、組織の不均一性が大きくなるためと思われる。このことは Ni 結合相の場合よりも、 $Fe-Ni$ 結合相の場合特に顕著であったので、本発明では、 TiC の供給源として、 $TiCN$ 粉末または $(Ti, W)C$ 粉末を使用することに限定した。

【0013】 $Fe-Ni-Co$ 粉末の配合量は、 Fe 、 Ni 、 Co の組成を種々変えて、多くの実験を行い、ロックウェルAスケールで8以上の中硬度で、 200 kg/mm^2 以上の抗折力が得られ、かつ熱膨張率が $8 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以下となるような条件から決定した。 Co を含まない、不变鋼組成でも熱膨張率は低下するが、 Co を含む超不变鋼の方が、 200 kg/mm^2 以上の抗折

力を得やすいので、 Co を含むものとした。硬質相に W を含むので、 $Fe-Ni$ 結合相より、 $Fe-Ni-C$ 結合相の方が、濡れ性がよく、高抗折力を得やすい。

【0014】 Fe 、 Ni 、 Co 量の総和が、25重量%以上では硬度が不足し、また14.5重量%以下では、結合相量が少なすぎて高抗折力が得られない。即ち、 Fe 、 Ni 、 Co 量の総和は、14.5～25重量%でなければならず、この条件下で、 Fe 、 Ni 、 Co の配合比を、超不变鋼組成に近い範囲で変えて、熱膨張率が $8 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以下となる組成を実験で求めた結果、 Fe 粉末：10～15重量%、 Ni 粉末：4～8重量%、 Co 粉末：0.5～2重量%が、目的とする特性を得るのに、最も好適な範囲であったので、この範囲に限定した。

【0015】さらに、本発明法の特徴は、これらの使用粉末の粒径を、 Fe 粉末のみ粒径 $2 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ とし、その他は、 $0.1 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ とすることにある。具体的には、 Fe 以外の粉末のみを先に平均粒径 $0.1 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ となるように粉碎、混合したのち、 Fe 粉末を Fe 濃度が10～15重量%となるように混合し、 Fe 粉末の粒径が平均 $2 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ であるような混合粉末をつくり、プレス成形、焼結に供する。実際の作業では、 Fe 以外の粉末のみを、先にアトライターなどの混合粉碎機で、平均粒径 $0.1 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ となるように粉碎後、粒径 $2 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ の Fe 粉末を追加投入し、あまり粉碎せず、混合のみを行わせてアトライター作業を終了すればよい。即ち、通常は、全ての粉末を同時に投入し、同時に終了、即ち、1段階で処理するところ、本発明法を実施するにあたっては、 Fe 粉末のみ、時間を遅らせて投入し、2段階でアトライター作業を行えばよい。

【0016】この方法により、 200 kg/mm^2 以上の抗折力のサーメットが容易に得られる。この理由は、十分には明らかでないが、 Fe 粉末のみを粗粉とすれば、 Fe 粉末の表面積は、より微粉末の表面積より小さくなるので、硬質相粉末と Fe 粉末との接触面積が、より微粉化した Ni や Co との接触面積よりも小さくなり、液相生成や濡れ性が改善されるためと推定される。また大きな Fe 粉末の周囲を、微細な Ni や Co の粉末が被覆した形で $TiCN$ 等の硬質セラミック粉末と接触すれば、 $TiCN-Ni$ 、 Co 系に近い機構で焼結が進行することも一因と考えられる。 Ni や Co との液相が、空隙に侵入し、緻密化を進めた後、 Fe が合金化して、超不变鋼組成の結合相を形成する機構が考えられる。

【0017】粉末の表面積は、その粒径の2乗に比例するので、粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ あれば、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の粉末の4倍の表面積を有するから、 Fe 粉末の平均粒径は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば十分な効果がある。 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、組織が不均一となり、抗折力が低下する。

【0018】 Fe 以外の粉末の平均粒径は $0.1 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$

mが適当である。高韧性を得るには、一般に組織を微細化することが好ましく、Fe粉等、特別な理由のあるものを除けば、1 μm以下とするのが好ましい。また、0.1 μm以下の超微粉では、成形性が劣り、実用に供し得なくなる。

【0019】なお、本発明サーメットの製造に当たり、粉末の混合方法、成形および焼結方法は、従来のサーメットの製造方法に準拠して行えばよく、焼結後の熱間静水圧プレス焼結処理も同様に行えばよい。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例について説明する。

【0021】実施例1

TiCN粉末をTiCの供給源とし、表1に示す各種の配合組成(重量%)で、Mo₂C量および結合金属組成を変え、4種の混合粉末を作製した。粉末の粉碎、混合は、アトライターで行い、その作業は、「1段階」、「2段階」の2種類で行った。表1のアトライター作業欄で「2段階」とあるのは、Fe粉末のみ終了約1時間前に投入し、あまり粉碎せず、混合だけ行わせて終了*20

*し、混合粉末中のFe粉末の粒径のみを2~4 μmとしたものである。「1段階」とあるのは、通常通り、全ての粉末を同時に投入し、同時に混合粉碎を終了し、粉碎後の粉末の平均粒径を0.1~1 μmとしたものである。両者とも、全アトライター作業時間は約8時間とした。TiCN粉末は、TiC/TiNの重量組成比が7/3からなるものを使用した。原料粉末、即ち、粉碎前の粉末の平均粒径は、Fe粉末: 3.5 μm, TiCN, Mo₂C, WC, Cr₃C₂粉末: 1.6 μm, Ni粉末: 2.2 μm, Co粉末: 1.8 μmであった。上記、「1段階」、「2段階」の粉碎作業後の粉末粒径は、あらかじめ、各粉末ごとに調査したアトライター作業時間と粉末粒径の関係から、推定して求めた。

【0022】これらの混合粉末を1 ton/cm²で、30×60×10 mmの板状にプレス成形し、1430°Cで1時間、真空中で焼結し、ついで1400°Cで1時間、1000 kg/cm²で熱間静水圧プレス焼結を行った。

【0023】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
TiCN	61.1	45.8	45.8	61.1
Mo ₂ C	—	15.3	15.3	—
WC	12	12	12	12
Cr ₃ C ₂	2.9	2.9	2.9	2.9
Fe	14.8	—	14.8	14.8
Ni	8	24	8	8
Co	1.2	—	1.2	1.2
アトライタ ー作業	2段階	1段階	1段階	1段階

【0024】熱間静水圧プレス焼結後の合金特性を表2に示す。比較例1は、TiCN-Mo₂C-Niに若干のWCを添加した汎用的サーメットである。比較例2は、比較例1の結合相を、Niから超不変鋼組成に近いFe-Ni-Coに変えたものである。比較例1の熱膨張率は8.8×10⁻⁶/°Cと高い値である。比較例2は、比較例1より熱膨張率が低いが、抗折力も低い。Moが原因の脆い金属間化合物が生成するためであり、またMoが、結合相中に固溶し、結合相組成が超不変鋼組成からずれるため、熱膨張率の低下も小さい。比較例3

は、比較例2から、Mo₂Cを除いたサーメットで、熱膨張率の低下も大きく、抗折力も比較例2より高くなっているが、まだ200 kg/mm²には到達していない。実施例1は、比較例3と同組成で、アトライター作業を2段階で行い、Fe粉のみ、粒径2~4 μmとした、本発明法によるサーメットである。熱膨張率、抗折力とも、目標値に達している。また、材料の熱衝撃抵抗は抗折力に比例し、熱膨張率に反比例することが学問的に知られており、比較例1の熱衝撃抵抗を1とした場合の比較例2、比較例3、実施例1の値は表2最下欄に示

す通りで、実施例1は、熱衝撃抵抗にも優れている。

【0025】

*【表2】

*

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
密度 g/cm ³	6.2	6.8	6.7	6.2
硬度 H ₁ A	90	90	90	90
抗折力 kg/mm ²	220	270	120	170
熱膨張率 ×10 ⁻⁶ /°C	6.8	8.8	7.8	6.8
熱衝撃抵抗	1.1	1	0.5	0.8

H₁ A : ロックウェルAスケール硬度

【0026】実施例2

表3に示す配合組成(重量%)で、TiCの供給源として、(Ti, W)C粉末を使用した実施例2および、TiC粉末を使用した比較例4の、2種の混合粉末を作製した。アライナー作業、プレス成形、焼結、および、熱間静水圧プレス焼結等は、全て、実施例1と同様に行った。

【0027】

【表3】

30

40

	実施例2	比較例4
(Ti, W)C	74	-
TiC	-	37
WC	6	43
Cr ₃ C ₂	0.7	0.7
Fe	12.3	12.3
Ni	6	6
Co	1	1
アライナー 作業	2段階	2段階

【0028】熱間静水圧プレス焼結後の合金特性を表4に示す。TiCの供給源として、TiC粉末を使用した比較例4は、抗折力200kg/mm²に達していないが、(Ti, W)C粉末を使用した実施例2は十分に高い抗折力を示す。熱衝撃抵抗も、実施例1における比較例1の熱衝撃抵抗を1とした場合の値で比較すると、表50-4最下欄に示す通り、実施例2の方が優れている。

[0029]

* * 【表4】

	実施例2	比較例4
密度 g/cm ³	7.9	7.9
硬度 H ₁ A	90	90
抗折力 kg/mm ²	250	175
熱膨張率 ×10 ⁻⁶ /℃	6.4	6.4
熱衝撃抵抗	1.3	0.9

[0030]

※ ※ 【表5】

	密度 g/cm ³	硬度 H ₁ A	抗折力 kg/mm ²	熱膨張率 ×10 ⁻⁶ /℃
超硬合金	1.4～ 1.5	8.8～ 9.3	230～ 320	5.5～ 6.5
サーメット (従来)	6～ 1.0	8.8～ 9.3	200～ 290	8～ 9

[0031]

【発明の効果】超硬合金と従来のサーメットの特性を示すと、表5の如く、超硬合金は抗折力が高い点、熱膨張率が小さい点で、優れています。密度が大きい、即ち重い点で劣っています。工具の重量が大きければ、大きな駆動力を要し、また作業性もよくないので、超硬合金工具をサーメットで代替したいとの要望は多いが、従来のサーメットは、硬度、抗折力では、ほぼ代替できるものの、

熱膨張率が大きいため、これが障害となって、代替を果たせない場合が、多々ある。本発明により得られたサーメットは、密度が1.0 g/cm³以下、ロックウェルAスケール硬度が8.8以上、抗折力が200 kg/mm²以上で、かつ熱膨張率が8×10⁻⁶/℃以下のものであり、従来、超硬合金しか使用できなかった分野での代替が可能となり、工具の軽量化を図ることができる。